

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-263271

(43)Date of publication of application : 16.11.1987

(51)Int.Cl.

C09J 3/12
C09J 3/16

(21)Application number : 61-104675

(71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 09.05.1986

(72)Inventor : HIRAMATSU FUMIO
HAGIWARA SHOJI
EGUCHI CHIKATO

(54) ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: An adhesive composition suitable for bonding between metal and hydrogenated NBR, obtained by dissolving a hydrogenated NBR blend and a novolak phenolic resin blend in a ketone or aromatic hydrocarbon solvent.

CONSTITUTION: (A) A hydrogenated NBR blend blended with a crosslinking agent and other compounding agents and (B) a novolak phenolic resin blend mixed with a curing agent are dissolved in (C) a solvent consisting of a ketone, aromatic hydrocarbon or a mixture thereof to give an adhesive composition. The blending ratio is preferably 50W150pts.wt. novolak phenolic resin based on 100pts.wt. hydrogenated NBR and the concentration of the blend of the components A and B in the solvent C is preferably 5W15wt%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-263271

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月16日

C 09 J 3/12
3/16J E D
J L P7102-4J
7102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 接着剤組成物

⑯ 特 願 昭61-104675

⑰ 出 願 昭61(1986)5月9日

⑱ 発 明 者 平 松 二 三 男 藤沢市辻堂元町5-16-5
 ⑲ 発 明 者 萩 原 祥 司 藤沢市辻堂新町4-3-2
 ⑳ 発 明 者 江 口 力 人 藤沢市遠藤921 羽根沢団地22-406
 ㉑ 出 願 人 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号
 ㉒ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

要 旨

1. 発明の名称

接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. 架橋剤その他の配合剤を配合した水素添加NBR配合物および硬化剤を配合したノボラック型フェノール樹脂配合物をケトン、芳香族炭化水素またはこれらの混合物よりなる溶剤中に溶解せしめた、金属と水素添加NBRとの接着用接着剤組成物。

2. 水素添加NBR100重量部当たり約10~200重量部のノボラック型フェノール樹脂が、それぞれ配合物の形で用いられた特許請求の範囲第1項記載の接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、接着剤組成物に関する。更に詳しくは、金属と水素添加NBRとの接着に用いられる接着剤組成物に関する。

(従来の技術)

水素添加NBRは、一般にアクリロニトリル含量30~50重量%のアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム中のブタジエンの二重結合を水素化したものであり、水素化率約80%以上で化学的安定性を示し、特に耐熱性、耐薬品性の点ですぐれており、またゴム強度も強いという性質を有している。耐熱性についていえば、水素化率の高いもの程耐熱性がすぐれており、従って水素化率100%のものを用いることが好ましいが、要求される耐熱性の程度、コストなどの点から、多少水素化率の低い水素添加NBR(水素化率約90~100%)も実用には多く用いられている。

こうした水素添加NBRの好ましい性質を利用し、これを金属に接着させることにより、各種オイルシール、パッキン、バルブ、ガスケット材などへの利用が図られているが、従来は水素添加NBR用、特にパーオキシサイド含有量の高い水素添加NBR配合物用に好適な接着剤が存在しなかった。

例えば、従来用いられているフェノール樹脂単独の接着剤では、水素添加NBRの成形時にエア入

りを生じ、これが原因となって接着力の低下がみられるようになる。また、塩化ゴム系接着剤は耐熱性が低く、このことは結局は水素添加NBRの好ましい耐熱性などが有効に発揮されないことになる。

【発明が解決しようとする問題点】

本発明者らは、水素添加NBRを金属と接着させるに際し、水素添加NBRの好ましい耐熱性を実質的に低下させることなく、そこに十分な接着性を確保せしめるような接着剤を求めて種々検討の結果、水素添加NBRにノボラック型フェノール樹脂を混合して用い、両者を共架橋せしめるような接着剤組成物が、かかる要求を十分に満足せしめるものであることをここに見出した。

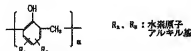
【問題点を解決するための手段】

従って、本発明は金属と水素添加NBRとの接着用接着剤組成物に係り、接着剤組成物は、架橋剤その他の配合剤を配合した水素添加NBR配合物および硬化剤を配合したノボラック型フェノール樹脂配合物をケトン、芳香族炭化水素またはこれら

の混合物よりなる溶剤中に溶解せしめてなる。

水素添加NBRとしては、前述の如きものが用いられる。これらの配合物中には、架橋剤その他の配合剤が配合される。架橋剤としては、一般に有機過酸化物、例えばジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(第3ブチルパーオキシ)シプロピルペンゼンなどが、水素添加NBR100重量部当り約0.1~15重量部の割合で配合して用いられる。他の配合剤としては、通常用いられる種々の配合剤が用いられるが、カーボンブラック、ホワイトカーボン、タルク、クレ-、ワラストナイト、セライトなどの充填剤が好んで配合され、その他亜鉛華、可塑剤、老化防止剤、架橋促進剤なども適宜必要に応じて配合される。

また、水素添加NBRと併用されるノボラック型フェノール樹脂は、次のような一般式で表わされるものである。



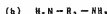
このように、ノボラック型フェノール樹脂は、フェノールあるいはアルキル置換フェノールとホルムアルデヒドとを酸触媒下で反応させることにより、アルコール、ケトンなどの有機溶剤に可溶な松やに状物として得られ、これにアミン化合物あるいはリン化合物などの硬化剤を加えて加熱することによって、不溶不融のフェノール樹脂を形成する。本発明においては、速硬化性の樹脂が好んで用いられ、高オルソ結合で、直鎖フェノール分3%以下でかつ融点が約90~120℃程度のものが一般に用いられる。

ノボラック型フェノール樹脂の硬化剤としては、アミン化合物またはリン化合物が一般に用いられる。

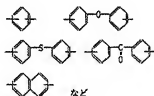
アミン化合物としては、次の一般式で表わされるようなものが用いられる。



n : 0 または 25 程度迄の正の整数
 n : 正の整数



R_3 :



など

(c) 直鎖式アミン化合物

ヘキサメチレンテトラミンなど

(d) アンモニウム塩

テトラブチルアンモニウムブロミド、

テトラブチルアンモニウムヨウリド、

テトラプロピルアンモニウムクロリドなど
また、リン化合物としては、例えばトリフェニルホスフィンなどのホスフィン、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリドなどのホスホニウム塩などが用いられる。

これらの硬化剤の内、ヘキサメチレンテトラミ

ンが好んで用いられ、その配合割合はノボラック型フェノール樹脂100重量部当り約10~15重量部である。

ノボラック型フェノール樹脂は、水素添加NBR 100重量部当り約10~200重量部の割合で用いられ、作業性、流動性、接着性などの観点からは約50~150重量部の割合で用いられる。

水素添加NBRとノボラック型エポキシ樹脂とは、他の配合剤と共にロールなどで混合した配合物として、ケトン、芳香族炭化水素またはこれらの混合物よりなる溶剤中に、配合物として約5~15重量%の濃度で溶解せしめることにより、接着剤組成物を形成させる。ケトンとしてはメチルエチルケトンなどが、また芳香族炭化水素としてはトルエン、ベンゼンなどが用いられるが、好ましくは溶解性の点から両者いずれもが約30~70重量%を占めるような混合物として用いられる。

このようにして調製された接着剤溶液を用いての接着に際しては、まず金属にプライマーとしてのフェノール系樹脂溶液の下塗りが行われる。金

属としては、軟鋼、ステンレススチール、アルミニウム、アルミニウムダイキャスト、貴銅、亜鉛などが用いられ、そこに従来水素添加NBRとの接着に用いられていたフェノール系樹脂がプライマー溶液として塗布される。

その後接着剤溶液が塗布され、約5~30分間溶剤乾燥を行った後、加硫金型を用いて、やはり配合物の形で一般に用いられる水素添加NBRと同時に接合させ、約140~180℃で約3~30分間加圧下に加熱することにより、金属と水素添加NBRとの加硫接着を行う。

【発明の効果】

本発明に係る接着剤組成物は、金属と水素添加NBR、アクリルゴム、フッ素ゴムなどの接着に適用可能であるが、その主成分が水素添加NBRであるため、耐熱性などの点を考慮し、一般には水素添加NBRと金属との接着に用いられる。

水素添加NBRの場合には、普通パーオキサイド架橋法が用いられており、有機過酸化化合物含有量の高い水素添加NBR配合物を加硫成形した場合に多

くみられるエア入りによる接着力の低下などという現象は、接着剤組成物と被着物とにそれぞれ水素添加NBRが用いられており、これらとノボラック型フェノール樹脂とが共架橋し接着するためにはやみられなくなる。

しかも、このように金属と水素添加NBRとの間に十分な接着性が確保されながら、水素添加NBRの好ましい耐熱性は実質的に損なわれるようなこともないので、前述の如き各種の用途に有効に使用することができる。

【実施例】

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例

水素添加NBR(日本ゼオン製品 ゼットボール1020)	100部
SRFカーボンブラック	40
亜鉛華	10
ステアリン酸	1
老化防止剤(ポリ(2,2,4-トリメチレン-1,3ジヒドロキノリン))	1
架橋剤(ジクミルパーオキサイド)	8
硬化剤(ヘキサメチレンテトラミン)	15

ノボラック型フェノール樹脂

75

以上の各配合成分をオープンロールで混練し、得られた配合物10重量部とメチルエチルケトン・トルエン等重量混合物90重量部とをアジター攪拌機で攪拌し、接着剤組成物を調製した。

溶剤による脱脂処理およびショットブラスト処理で表面粗化した軟鋼板上に、フェノール樹脂系プライマー（アンカーケミカル社製品タイプBR）を塗布し、120℃で10分間乾燥させた後、このプライマー層の上に、上記接着剤組成物を塗布し、室温に1時間放置して溶剤を蒸発させた。

次に、上記配合物において、ノボラック型フェノール樹脂およびその硬化剤を配合せず、架橋剤量を半減させた被接着ゴム配合物を用い、JIS K-6301 8.3項90°剥離試験法(オートグラフ、速度200mm/分)に従って、前記接着剤塗布軟鋼板への加硫接着を、180℃、60kg/cm²、4分間の条件下で行なった。

実施例2

実施例1において、接着剤組成物の調製に際し、

ノボラック型フェノール樹脂の配合量が125重量部に変更された。

比較例 1

実施例 1 において、接着剤組成物の代りに、市販フェノール系接着剤が塗布され、100℃で30分間の焼付けが行なわれた。

比較例 2

実施例 1 において、接着剤組成物の代りに、市販塩化ゴム系接着剤が用いられた。

以上の各実施例および比較例で得られた接着物についての剥離試験の結果は、次の表 1 に示される。

表 1

例	剥離力(kgf/cm)	ゴム残り面積(%)
実施例 1	6.5	100
実施例 2	6.7	100
比較例 1	3.2	70
比較例 2	6.3	100

上記実施例 1 および比較例 2 の接着物について、150℃の雰囲気中で所定時間熱処理し、熱処理物

について同様の剥離試験を行なった。得られた結果は、次の表 2 に示される。

表 2

例	熱処理時間(hr)	剥離力(kgf/cm)	ゴム残り面積(%)
実施例 1	0	6.5	100
	70	6.7	100
	140	6.7	98
比較例 2	280	6.6	95
	0	6.3	100
	70	6.5	90
	140	5.2	75
	280	3.7	60

代理人

弁理士 吉田 俊夫

手 続 補 正 書 (自発)

6 補正の内容

(1) 第9頁第13行の「実施例」を『実施例 1』に訂正する。

(2) 第10頁下第5行の「m/分」を『mm/分』に訂正する。

昭和61年10月30日

特許庁長官 黒田 明雄殿

1 事件の表示

昭和61年特許願第104675号

2 発明の名称

接着剤組成物

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (438) エヌオーケー株式会社

4 代理人 (〒105)

住所 東京都港区芝大門一丁目2番7号

阿蘇ビル501号

氏名 (5600) 弁理士 吉田 俊夫

電話 (03)433-6347番



5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

